

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-068976

(43)Date of publication of application : 08.03.2002

(51)Int.Cl.

A61K 31/155
A61K 7/00
A61K 7/06
A61K 7/09
A61K 7/13
A61K 7/135
A61K 7/48
A61P 17/00

(21)Application number : 2000-305520

(71)Applicant : CHUO AEROSOL KAGAKU KK

(22)Date of filing : 30.08.2000

(72)Inventor : MIZUMAKI KATSUMI
TOUGANE TSUDO I

(54) COMPOSITION FOR HUMAN BODY, FORMULATED WITH ALKALINE GUANIDINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new alkaline agent for applying to human body, such as in cosmetics, excellent in cleaning effect, penetrability and swelling property for the skin and hair and, on the other hand, hardly exhibiting irritating tendency and retainability.

SOLUTION: This composition for human body, which contains the new alkaline agent, is such one as to be formulated with guanidine hydroxide and guanidine carbonate and, concretely, is used as a pimple treating agent, a body shampoo, a soap, a depilating agent, a bleaching agent, a hair decolorant, a hair dye, a permanent wave lotion, or the like. Guanidine is a water-soluble and oil-soluble alkali, so, highly compatible with the composition and capable of increasing its alkalinity to \geq pH 13 and has swelling action on the tissue, is not retainable and also has no problem of toxicity and environmental pollution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-68976
(P2002-68976A)

(43) 公開日 平成14年3月8日 (2002.3.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
A 6 1 K 31/155 7/00		A 6 1 K 31/155 7/00	4 C 0 8 3 C 4 C 2 0 6 X M S

審査請求 未請求 請求項の数10 書面 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-305520 (P2000-305520)	(71) 出願人	591183935 中央エアゾール化学株式会社 埼玉県幸手市大字上吉羽2100番地
(22) 出願日	平成12年8月30日 (2000.8.30)	(72) 発明者	水牧 勝美 千葉県鎌ヶ谷市東鎌ヶ谷2-6-5
		(72) 発明者	頭金 集 群馬県邑楽郡明和町新里724-7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ性のグアニジンを配合してなる人体用組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】化粧品等の人体に使用する組成物で、皮膚・毛髪に対して洗浄性・浸透性・膨潤性が勝り、反面刺激性が少なくかつ残留しない新しいアルカリ剤の提供。

【解決手段】新しいアルカリ剤として、水酸化グアニジン及び炭酸グアニジンを配合した人体用組成物、具体的には、にきび治療剤・ボディシャンプー・ソープ・除毛剤・美白剤・頭髮脱色剤・染毛剤・パーマメントウェーブ剤等の製造。グアニジンは水溶、油溶のアルカリであるため組成物とのなじみがよく、アルカリ度はpH13以上まで可能であり、組織の膨潤作用があり、かつ残留がなく、毒性・環境汚染に対しても問題がない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】人体の皮膚、粘膜、または毛髪に塗布して使用する薬剤において、グアニジン化合物が $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$ として、0.25～25w%含有し、pHが9.0以上であることを特徴とする人体用組成物。

【請求項2】水酸化グアニジンを $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$ として0.25～25W%と、炭素数8～24の脂肪酸1.0～75w%と、炭素数8～24の脂肪族アルコール0.05～5w%と、他に必要あれば、油脂成分・樹脂成分・シリコン類・溶剤・粉末剤・界面活性剤・増粘剤・糊剤・ゲル化剤・酸アルカリ剤・pH調整剤・イオン封鎖剤・安定剤・防腐剤・着色料・香料・栄養美化薬・紫外線遮蔽薬・抗炎症薬・保湿薬・収斂薬・増量剤・水の一種または二種以上とを調合し、全量100w%となることを特徴とする、人体の粘膜・皮膚・毛髪に対して用いる人体用組成物。

【請求項3】水酸化グアニジンを $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$ として0.25～25w%と、チオグリコール酸・システイン・チオグリコールアミド・チオグリコールヒドラチッド・チオ酢酸・チオグリコール・チオグリセリン・チオ乳酸・チオフェールおよび硫化アルカリのうちから選ばれた一種または二種以上の合計が0.5～20w%と、他に必要あれば油脂成分・樹脂成分・シリコン類・溶剤・粉末剤・界面活性剤・増粘剤・糊剤・ゲル化剤・酸アルカリ剤・イオン封鎖剤・安定剤・着色料・香料・栄養美化薬・抗炎症薬・保湿薬・収斂薬・増量剤・水の一種または二種以上とを調合し、全量100w%となることを特徴とする、むだ毛除去目的の組成物。

【請求項4】第一分剤には水酸化グアニジンを $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$ として0.25～25w%と、第二分剤には H_2O_2 として0.5～15w%と、第一分剤・第二分剤ともに必要あれば油脂成分・樹脂成分・シリコン類・溶剤・粉末剤・界面活性剤・増粘剤・糊剤・ゲル化剤・酸アルカリ剤・pH調整剤・イオン封鎖剤・安定剤・防腐剤・着色料・香料・栄養美化薬・紫外線遮蔽薬・抗炎症薬・保湿薬・収斂薬・増量剤・水の一種または二種以上とを調合し、それぞれ全量100w%となし、使用時に第一分剤・第二分剤を混合して使用することを特徴とする、毛髪の脱色が目的の人体用組成物。

【請求項5】第一分剤にはアルカリ性を呈するグアニジン化合物を $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$ として0.25～25w%と、第二分剤には H_2O_2 として0.2～6w%と、第一分剤・第二分剤ともに必要あれば油脂成分・樹脂成分・シリコン類・溶剤・粉末剤・界面活性剤・増粘剤・糊剤・ゲル化剤・酸アルカリ剤・pH調整剤・イオン封鎖剤・安定剤・防腐剤・着色料・香料・栄養美化薬・紫外線遮蔽薬・抗炎症薬・保湿薬・収斂薬・増量剤・水の一種または二種以上とを調合し、それぞれ全量100w%となし、使用時に第一分剤・第二分剤を混合して使用することを特徴とする、皮膚の美白が目的の人体用組

成物。

【請求項6】アルカリ性を呈するグアニジン化合物を $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$ として0.25～25w%と、塩基性酸化染料0.5～50w%と、必要あれば油脂成分・樹脂成分・シリコン類・溶剤・粉末剤・界面活性剤・増粘剤・糊剤・ゲル化剤・酸アルカリ剤・pH調整剤・イオン封鎖剤・安定剤・防腐剤・着色料・香料・栄養美化薬・紫外線遮蔽薬・抗炎症薬・保湿薬・収斂薬・増量剤・水の一種または二種以上とを調合し、全量100w%となることを特徴とする、頭髮の染毛が目的の第一剤の人体用組成物。

【請求項7】アルカリ性を呈するグアニジン化合物を $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$ として0.25～25w%と、ピロガロール・カテコール・没食子酸・タンニン酸・ヘマティン・植物性ポリフェノール・フラボノール系植物色素のうちから選ばれた1種または2種以上の合計0.2～25w%と、必要あれば油脂成分・樹脂成分・シリコン類・溶剤・粉末剤・界面活性剤・増粘剤・糊剤・ゲル化剤・酸アルカリ剤・pH調整剤・イオン封鎖剤・安定剤・防腐剤・着色料・香料・栄養美化薬・紫外線遮蔽薬・抗炎症薬・保湿薬・収斂薬・増量剤・水の一種または二種以上とを調合し、全量100w%となることを特徴とする、頭髮の染着が目的である人体組成物。

【請求項8】アルカリ性を呈するグアニジン化合物を $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$ として0.25～25w%と、チオグリコール酸・システイン・チオ酢酸・チオグリセリン・チオグリコールアミドおよびチオ乳酸のうちから選ばれた1種または2種以上の合計量2～10w%と、必要あれば油脂成分・樹脂成分・シリコン類・溶剤・粉末剤・界面活性剤・増粘剤・糊剤・酸アルカリ剤・pH調整剤・イオン封鎖剤・安定剤・防腐剤・着色料・香料・栄養美肌薬・紫外線遮蔽薬・抗炎症薬・保湿薬・収斂薬・増量剤・水の一種または二種以上とを調合し、全量100w%となることを特徴とする、パーマメントウェーブ用剤の第一分剤が目的の人体用組成物。

【請求項9】請求項1、2、3、4、5、6、7ならびに8に掲げる組成物を原液とし、原液100重量部に対し、液化ガスを5～100重量部を配合してなる、人体用組成物。

【請求項10】請求項1、2、3、4、5、6、7ならびに8に掲げる組成物を原液とし、原液100容量部に対し、圧縮ガスを50～500容量部を配合してなる、人体用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明により製される組成物は、人体用のうち粘膜・皮膚・毛髪に対し使用されるもので、厚生省基準によれば医薬品・医薬部外品・化粧品品の範疇に入り、具体的には化粧水、化粧用乳液、化粧用ゲ

ル、コールドクリーム、保湿クリーム、栄養クリーム、クレンジングクリーム、洗顔料、ソープ、シャンプー、リンス、ファンデーション、おしろい類、メーキング化粧料、パック化粧品、ひげそりクリーム、泡立化粧品、肌美白化粧品、紫外線防止化粧品、整髪化粧品、頭髪用育毛剤、毛髪脱色剤、染毛剤、パーマネントウェーブ用剤（以下パーマ剤という）、脱毛剤、などいわゆる人体用組成物に應用される。

【0002】

【従来の技術】 上述の人体用組成物の調合調整に際して、アルカリ剤は殆どといってよい程配合されている。アルカリ剤は組成物の液性の調節に必要な他、化粧品類の粘度・のび・きめの滑らかさ等の感触に影響を与える。また、染毛剤、脱毛剤にあっては、アルカリ度が効能効果を左右する一要因である。アルカリ分は、皮膚・粘膜・毛髪に作用してそれらを膨潤軟化し、目的とする薬剤の浸透をより有効とし、かつ老廃物を除去する作用をもつものである。しかし、アルカリを強くし過ぎると皮膚・粘膜・毛髪を侵してしまう。そこで、人体用組成物にはその配合に当たって、アルカリ剤と結合し作用を緩和する物質を加えるのであるが、このときアルカリの量も然るところであり、そのアルカリの種類により組成物の感触に及ぼす影響は大である。

【0003】 従来使用されていたアルカリ剤は、①苛性カリ・苛性ソーダ・消石灰のアルカリ金属・土金属の水酸化物、②炭酸ソーダ・炭酸カリ・セスキ炭酸ナトリウムのアルカリ金属炭酸塩、③ポリリン酸ナトリウム・リン酸三ナトリウムのリン酸ナトリウム、④アンモニア水、⑤モノエタノールアミン・トリエタノールアミン・イソプロパノールアミン・アミノメチルプロパンジオール・アミノヒドロキシメチルプロパノール・アミノエチルエタノールアミン、アセチルエタノールアミンなどのアルカノールアミン、⑥モルホリン、⑦ジオクチルアミン、イソプロピルアミンなどの脂肪族アミン、である。

【0004】 従来、グアニジンを使った人体用製品には、脂肪酸を中和することによって生成するグアニジン石鹼が報告されている。しかし、緩和なため肌の弱い幼児に用いられること以外、その詳細は不明である。炭酸グアニジンについては、化粧品種別許可基準に記載されているものの、如何なる条件で、どの様に使うのか、また如何なる効果があるのか、全く記載はない。水酸化グアニジンについては、その存在は知られている程度で用途に関しては何の報告もない。

【0005】

【発明が解決しようとする問題】 上記①～⑦分類アルカリは、それぞれ特徴があり、組成物の用途目的によって当然選択するのであるが、必ずしも全面的に満足するものとは言えない。①についてみると、その水溶液のpHは13.5以上に達しアルカリ度は最も高く高級脂肪酸と結合しセッケンを作り、また配合薬剤の有機分子内

OH基とも弱く結合するのでその結果、組成物はキメよくなり、均一化に寄与し、分離現象も防止できる。無機アルカリでも Na^+ のほうが K^+ よりも組成物は堅く仕上がるようである。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、溶解度が小さくて脱毛剤に使う他あまり用いない。これらの苛性アルカリの欠点としては、人体に吸着され易いことで、例えば頭髪にこれを使うと、毛髪に残留したアルカリのために後刻に至り頭髪が赤茶けたり、裂毛となるのである。従って、パーマ剤や染毛剤では、アルカリソースとしてはアンモニアが優先される。②炭酸アルカリはpHが10.5程度で、脂肪酸とはRが大きくなるにつれて中和が不十分となり、また調整された組成物のキメは粗く、化粧品の場合塗布したときの感触が悪くなる欠点がある。③リン酸アルカリの場合はpHが12.0程度でアルカリ度はあまり高くないが、調製品によってはキメのよいものを得る場合がある。蛇足ながら、キメについて、例えばミツロウ+硼酸ナトリウムは抜群の滑らかさを得るなど理論的に説明しえないところもある。りん酸アルカリの場合は、排水の富栄養化の社会問題となって化粧品業界としては使いづらい。④アンモニア水はpH9.8位で、当然セッケンは作らず、組成物の感触には関与しない。毛髪に塗布した後、洗浄すれば除去は容易であり、また仕上げにヒートブローすると揮散してしまうが故に残留することがない。ただし、アルカリ度の低いこと、異常な臭気があることは欠点である。⑤トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、などのアルカノールアミン類はpH9.6が最高でアルカリ度は低い。アンモニアを配合した組成物で臭気を嫌う場合、本品で置換されることが多い。粘度が高くヌルヌル感があり、これが良い場合と反対の場合がある。⑥モルホリンは有機の液体であり脂肪酸と結合し得る。しかし皮膚への刺激があり、かつ異臭が強いので、人体用品にはあまり使われない。⑦ジオクチルアミン、イソプロピルアミンなどの脂肪族アミンは液性はアルカリ性を示すものの臭気があり、界面活性があるものの、あまり使用されない。また、芳香族アミン類はアルカリを示すとしても、毒性があるため人体用組成物の使用対象となり得ない。⑧炭酸グアニジンはpH10位でアルカリ度はあまり強くない。その使用実績の報告はあまりないが、本発明者の研究によれば、皮膚・毛髪への吸着は少ないし、臭いもない。人の皮膚に対する感作性は極めて緩和であり、毒性は全くないので注目すべき化合物である。

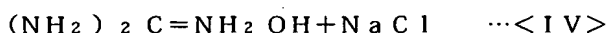
【0006】 人体用組成物の調整において、アルカリ剤は重要な薬剤の一つであるが、使用後に皮膚・毛髪に対して残留せず、ある程度のアルカリ度が高く、臭気がなく、且つ、脱毛剤・染毛剤・パーマ剤にあっては、毛髪の膨潤作用のあるものがよろしい。勿論、毒性、感作性はあってはいけないう、環境に対しても悪影響のないものであることを配慮すべきである。この意味から、上述で羅列した以外のアルカリ剤が望まれるところである。

【0007】

【課題を解決する手段】本発明者は、上記の目的に満足するようなアルカリ剤を探索した結果、クアニジンを想定するに至ったのである。アルカリ性を呈するグアニジンには、(1)水酸化グアニジンと、(2)炭酸グアニ



また、一般的には、ジシアンジアミドと塩化アンモニウムを180°C近辺で熔融反応させ得られた塩酸グアニジンをアルコールに溶解し、当量の水酸化ナトリウムー



炭酸グアニジンの水溶液に水酸化カルシウムを加えて生成した炭酸カルシウムを濾別しても得られる。グアニジン無機酸塩と水酸化無機アルカリとを水溶液中にあったときは、平衡反応によって、水酸化グアニジンが存在する。炭酸グアニジンは水酸化グアニジンに炭酸ガスを反

応して得られる。
【0009】水酸化グアニジン $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}_2\text{OH}$ <MW: 77.07>水またアルコール中で約30%までの濃度がリミットであり、常温ではそれ以上の濃度は分解して存在しない。解離度が高いために強いアルカリの、1塩基性を示す。炭酸グアニジン $[(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}]_2\text{H}_2\text{CO}_3$ <MW=180.17>白色の結晶性粉末。別に重炭酸塩があるが、本発明でいうのはオルソ塩のことである。

【0010】アルカリ性グアニジン化合物を人体用組成物に利用するところの特長はつぎのようである。

(1)水酸化グアニジンはその水溶液のpHは13以上を示し、水酸化ナトリウムにも匹敵する。それ以下を所望の場合に用いる炭酸グアニジンはpH9.9位で、作用は温和である。この薬剤は、組成物中に配合された他の薬剤となじみがよく、組成物の仕上げ風合がよくなる。

(2)組織に膨潤する能力があり、従って皮膚に対して各種栄養剤・美化剤、毛髪に対してパーマ剤、染料など

表-1

化学品名	pH	毛髪への付着量	刺激度
水酸化ナトリウム	13.8	19.7	0.63
水酸化カリウム	13.7	17.1	0.53
水酸化カルシウム	13.0	12.4	0.40
水酸化アンモニウム	9.7	4.1	0.13
トリエタノールアミン	9.6	10.8	0.65
アミノメチルプロパノール	9.8	9.2	0.56
炭酸ナトリウム	10.5	12.0	0.33
水酸化グアニジン	13.0	8.9	0.48
炭酸グアニジン	10.2	7.2	0.23

ジンがある。

【0008】水酸化グアニジンは、チオシアン酸アンモニウムを加熱するか、オルト炭酸エチルにアンモニアを作用させて得たグアニジン $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$ を水に溶解したとき生成する。

ろ過して除くと水酸化グアニジンのアルコール溶液が得られる。また塩酸グアニジン水溶液をイオン交換膜を用いイオン移動法によっても得られる。

に応用して有効成分の浸透を良好とさせる。

(3)使用後、毛髪・肌に残存の少ない。毛髪・皮膚共にその構造を観察するに、微細な褶曲ならび穴孔があり、ここにアルカリ分が付着ないし侵入することが知られている。この吸着現象はアルカリによって数回の水洗によっても完全除去しないものがあり、組織を痛める原因となるのである。グアニジンは、水洗によって洗い流されやすく、また加熱風乾で分解されてしまうことが確認された。

(4)悪臭のないこと。アンモニアは悪臭があるが、止むを得ず用いているのであり、しかし、組織への残留は少なく格別の慢性的障害がない。モルホリンは臭いの外に感作性もあり、継続して用いるべきでない。この点グアニジンは臭いは全くない。

(5)毒性ならびに環境汚染。グアニジンは抑々生体内でも存在する物質であり、経口毒性では塩化アンモニウム程度、慢性毒性の点は心配はない。自然界では有機物分解サークルがあり、生物のタンパク質はグアニン、グアノシン酸の分解過程でグアニジンとなり、アンモニアにまで分解するから、環境汚染はない。

【0011】表-1は、数種のアルカリについて、pH、毛髪への吸着量、感作性について調べてみた結果である。供試薬剤の水溶液の濃度は0.5等量/リットル

【表-1】

表-1の説明。

pH: 温度2°Cで測定

毛髪への付着率: 水溶液200mlに、人毛20gを10分間浸着する。これを取り出しネット上で水切りして、次いで水200mlに浸し、1分間揺動して取り出す。水切りして同様に計4回水洗を繰り返す。この様にして処理した毛髪を0.01N硫酸標準液100mlを加え、10分間振盪し、そのうち20mlをとり、0.

刺激等級	試験場所の観察	点数
1 -	反応全くなし	0点
2 ±	軽微な紅斑または不確実の変化	1点
3 +	明らかな紅斑で、軽微なもの	2点
4 ++	浮腫また丘腫を伴う紅斑	3点
5 +++	小水泡また発疹を伴う紅斑	4点
6 ++++	大水泡を伴う紅斑もしくは試験位置外に広がる異常	5点

判定 x名(30名以上とする)に実施し、各等級の影響のあった各人員数をMとすれば、 $T = \sum [M_1 \times 0 + M_2 \times 1 + M_3 \times 2 + M_4 \times 3 + M_5 \times 4 + M_6 \times 5]$ / x 表-1のデータより、水酸化グアニジンが優れたアルカリ剤であることが立証できる。

【0012】[明細書の成分の説明] 本発明でいう

[A] 油脂成分とは、広義の「あぶら」を指すものとする。すなわち、液体・固体にかかわらず水と相和せず(若干量の相和もある)水に浮くものの総称である。

a) 石油ならびにその精製物: 例えばガソリン、ケロシン、マシン油、流動パラフィン、ワセリン、パラフィン、イソパラフィン、セレシン、マイクロクリスタン、混合ワックス、等。b) 動植物由来の炭化水素: 例えばスクワラン、ラノリンおよびラノリン誘導体、酢酸ラノリン、レシチン、コレステロール、ヒドロコレステロール、フィトステロール、等。c) 動植物由来のロウ類: 例えば、ミツロウ、クジラ蠟、ジェラック蠟、もく蠟、ライスワックス、カルバナ蠟、ホホバ蠟、カカオ脂、等。d) 動植物由来の油脂類: 例えば、豚油、馬油、牛脂ならび硬化牛脂、鯨油、魚油ならび水素添加魚油、ラード、バター、鰯油、卵油、菜種油、ヤシ油、オリーブ油、ベニバナ油、綿実油、大豆油、つばき油、米糠油、ヒマシ油、シアバター、等。e) 植物由来のテルペン油: 松脂、シーダー油、樟脳油、ミカン油、テルペン油、等。f) モノ・ジ・トリグリセリド類: 例えば、グリセリンモノセチルアルコール、ジオクタン酸ネオペンチルグリコール、ジステアリン酸グリセリン、トリ(カプリル・カプリン酸)グリセリン、トリラウリン酸グリセリン、オキシステアリン酸グリセリル、等。g) グリコライド類: 例えば、ジステアリン酸エチレングリコール、オレイン酸プロピレングリコール、ジステアリン酸ポリグリコール、等。h) 多塩基性酸エステル類: 例えば、アジピン酸ジイソプロピル、クエン酸トリセチル、乳酸ミリスチル、テトラミリスチン酸ペンタエリスリット、等。i) 高級アルコールエーテル類: 例えば、

0.1N水酸化ナトリウム標準液で逆滴定する。

付着アルカリの度合=硫酸標準液(ml)-水酸化ナトリウム液(ml)

感作性(刺激度T): フィトチャンバー[Epitest Ltd. 製]を用い濾紙片に各薬剤2%水溶液の1滴(1/20g)を含浸したものを被験者の上膊部に貼付し、24時間後に観察し、次の6段の判定基準により採点する。

イソステアリルオクチルエーテル、ジグリセリンオレイルエーテル、j) 脂肪酸エステル類: 例えば、オクタン酸セチル、イソステアリン酸ヘキシル、オレイン酸オレイル、ビバリン酸イソデシル、イソステアリン酸硬化ヒマシ油等。k) 高級脂肪酸類: 例えば、ラウリン酸、リノール酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、エルカ酸、等。l) 高級アルコール類: 例えば、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、セタノール、オレイルアルコール、セトステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、オクチルドデカノール、ホホバアルコール、等。m) その他の炭化水素: 例えば、プリスタン、 α -オレフィンオリゴマー、ポリイソスチレン、等。油脂成分は、人体用組成物にあって、それ自体が皮膚・頭髮・爪などに働き色艶を付与する作用をするほか、組成物を構成する基剤ともなる。例えば、軟膏のベース、クリーム

のオイル成分であり、この組合せの選択は組成物の物性に大きく影響する。

【0013】次に、本発明でいう[B] 樹脂成分とは、天然物また合成化学品にあって重合しており、ある程度以上の高分子構造をもつものである。その用途からみて、組成物に対してのゲル化剤、増粘剤、糊剤、安定化剤、増量剤の役目をなす。また人体に対しては組成物を接触保持する物理作用を改善したり、直接に皮膚のコーティング、毛髪のセッティング、の効能を齎すのである。それらは別に説明もするが、合成物による主な樹脂は例えば次ぎの様である。a) アクリル酸樹脂ならびにそれとアクリル酸アミド、アクリル酸アルキル、アクリル酸エステル、アルカノールアミン、スチレン、メタアクリル酸、との共重合体。b) アクリロニトリルとブタジエン共重合体。c) アルキッド樹脂のコハク酸系、シクロヘキサン系、タール酸系等のコポリマー。d) エポキシ系樹脂でイソステアリン酸エステル、脂肪酸エステル、脂肪酸ビスフェノールなどとのコポリマー。e) ポリ塩化ビニールならびにポリ酢酸ビニールとそれにクロトン酸などとの共重合体。f) カルボキシビニール系樹脂でス

チレン、メチルスチレン、インデンなどとの共重合体。
g) マレイン酸とエチレン、イソブレン、ビニルメチルエーテル、等とのコポリマー。h) ビニールピロリドンと酢酸ビニル、メタクリル酸、スチロール、フタル酸などを組合わせた共重合体。i) アルキッド樹脂とポリアミドエピクロヒドリンとの共重合体。j) ポリエチレングリコールとエピクロヒドリンと脂肪アルキルアミンなどとの共縮合物。k) ポリビニールアルコールとトルエンスルホナミドとの樹脂。l) ポリブテン、ポリプロピレン、m) コラーゲン・ケラチンと樹脂縮合物。

【0014】[C]のシリコン類とは、分子内にSiを有する有機化合物で人体用品に使い得るもの、例えば、メチルポリシロキサン、メチルフェノールシロキサン、高重合度シリコン、環状リコーン、変性シリコーン、ステアロキシメチルポリシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、デカメチルテシラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサンなどである。これらシリコーン類は組成物に配合し易いようにエマルジョンとしたものも販売されている。

【0015】[D]の溶剤には極めて大多数を包含するので、次に代表例を掲げる。イソペンタン、ヘキサン、イソオクテン、シクロペンタン、シクロヘキサノール、キシレン、エチルベンゼン、石油エーテル、石油ベンジン、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ピレングリコール、イソブチレングリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、フルフラール、ベンジルアルコール、グリセリン、アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール、プロチン、ブチルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、[セルソルブ、カルビトール、ドワノールと俗称される一群の溶剤]、ギ酸メチル、酢酸ブチル、ブチルカルビトールアセテート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、無水酢酸、エチルヘキソ酸、N-メチルピロリドン、など。

【0016】[E]の粉末剤にはこれまた大多数を包含するので、代表例を掲げる。クレイ、カオリン、ベントナイト、モンモリナイト、タルク、マイカ、酸性白土、チヨーク粉、石灰石粉、凝灰岩粉、雲母粉、沈積泥粉、アパタイト粉、コーラル粉、ケイ藻土、石膏、沈降性炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、硫酸バリウム、アルミナ、シリカ、ケイ酸カルシウム、亜鉛華、セラミックス粉、木炭粉、油煤、粉末活性炭、クルミ殻粉、ヤシ殻粉、木粉、きび芯粉、海藻粉、パルプ粉、加工セルローズ粉、結晶セルローズ、米ぬか、粉乳、骨粉、貝殻粉、卵殻粉、かに殻粉、綿屑粉、蚕繭粉、噴絹糸、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、リジン、ナイロンパウダー、コーンスターチ、馬鈴薯澱粉、小麦粉、サイクロ

デキストリン、乳糖、アミホープLL、石松子、各種合成樹脂粉末、発泡樹脂粉末、各種乾燥植物粉、など

【0017】[F]界面活性剤：人体用組成物において、界面活性剤を使用する目的は、①洗浄作用によって肌また髪汚れ、塗布したメーキャップ薬剤、仕上げ化粧品、を洗いながす。②起泡作用によって、ムースを作り、肌や髪に塗布しやすいように、また垂れ落ちを防ぐ。③浸透作用によって、塗布したとき肌また髪組織が軟化膨潤し配合薬品の浸透を助ける。④湿潤作用によって、塗布した肌や髪に水分を保ち、うるおいを与える。⑤帯電防止作用により、空気の乾いたときに起きる髪の静電気によるバサツキを防止する。⑥分散作用によって、配合薬品の均一な分散調合が図れ、調合時間を短縮可能となる。⑦消泡作用により、界面活性剤を選べば、組成物の調整時に起きる泡を消すことができる。⑧可溶化作用によって、水に全く不溶な物質もいくらか可溶とすることができる。⑨乳化作用によって、油性物質と水とを相互に分散させ、均一相であるクリームやミルクに調整可能となる。これらの目的に対しては、場合により適切な界面活性剤をそれぞれ選ぶべきであり、成分本質とそれに付着する親水基/油性分量=HLBが参考になる。界面活性剤の作用別におおよそ次ぎのように分類されているが、この事は一般技術書およびメーカーカタログに化学名ならび商品名が説明されている故に、個々の具体的名称は省略する。技術書およびメーカーカタログに化学名ならび商品名が説明されている故に、個々の具体的名称は省略する。

a) カチオン性界面活性剤、b) アニオン性界面活性剤、c) ノニオン性界面活性剤、d) ビニオン性界面活性剤、e) 極性界面活性剤。

【0018】[G]増粘剤：水性ベース、また油性ベースに対してその粘度を上昇させる配合薬剤であり、組成物の物性を改善するため添加される。その一部は前掲の[B]、[C]のうちから選ぶことができる。その他、ベントナイトゲル、澱粉、海藻末、サポニン質、アラビノーゼ、キサンタムガム、グアガム、多糖類、植物ガム質、アルギン酸ナトリウム、コラーゲン、アルブミン、グルテン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、商品名としてポバール、レオパール、カチナール、など。

【0019】[H]糊剤：パック、アイメークにも配合されることがあねが、主として頭髮のセッティングに用いるのであって、[G]のうちからも選べるが、その他カゼイン、ニカワ質、ムクロジエキス、ポリビニルピロリドン、商品名としてガントレッツ、ガフカット、ダルマクリル、ユカフォーマー、ダイヤホールド、セルクオート、レジン28、アンフォーマー、カーボポールなど。

【0020】[I]ゲル化剤：水性ベースの高粘度化粧品に応用される、[G]、[H]の濃度を上げて、また或る数種の界面活性剤の混合において、アミノ酸と界面

活性剤の組合わせにおいて、タンパク質と Ca^{++} 、 Mg^{++} の結合において、ゲル化することが知られている。寒天、カゼイン、ペクチン、オリゴ糖、吸水樹脂、マンナン、などを用いることがある。

【0021】[J] 酸アルカリ剤：硫酸、塩酸、リン酸、酢酸、クエン酸、乳酸、などの無機・有機酸類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水、TEA、MAP、など。

【K】pH調整剤：重炭酸ナトリウム、酢酸Na、塩化アンモニウム、リン酸アンモニウム、乳酸Na、クエン酸カリウム、アミノ酸類、など。

【0022】[L] イオン封鎖剤：エチレンジアミン酢酸2Na、エチレンジアミンヒドロキシエチル3酢酸3Na、ヒドメキシエチルジアミン3酢酸3Na、ジエチレンヒドロキシアミン5酢酸、ヒドロキシエタンジホスホン酸、フィチン酸、アセチレンアルコール、など。

【0023】[M] 安定剤：組成物の形を保つための安定剤、例えば乳液をつくったときそのゾルを安定にするために添加するステアロイル乳酸ナトリウムの如きもの、配合薬剤の分解を守るための安定剤、例えばアスコルビン酸の酸化を防ぐためのメタりん酸マグネシウムの如きもの、容器の腐食を防ぐための安定剤、例えばシャンプーを充填する塩ビ容器は活性剤により溶出脆弱化をするがこれを防ぐために添加する没食子酸エステルのごときもの。

【0024】[N] 防腐剤：パラベン、デヒドロ酢酸、ソルビン酸カリウム、クレゾール、レゾルシン、イソプロピルメチルフェノール、ジブチルヒドロキシルエー、トリクロロカルバニド、塩化メチルベンゼトニウム、臭化アルキルイソキリニウム、カルベノキソロン、グルコン酸クロロヘキシゲン、塩化亜鉛、ケーソンGC、などを代表例として掲げる。

【0025】[O] 着色料：[P] 香料：人体用組成物として常識的の範囲での質・量。ただし、ファンデーション、メイク化粧品にあっては着色料は重要であり、各種顔料・染料が用いられる。

【0026】[R] 栄養美化薬：外用塗布することによって、皮膚・粘膜・毛髪が美しくなるもの、また美しくなると信じられるもの、これには無数にあるが、例を上げて参考にすると、アスコルビン酸パルチメート、リボフラビン、パントテニルアルコール、d- α -トコフェロール、ビオチン、ビタミン類、アルブミン、ホエー、卵白、ポリグルタミン酸、アミノ酸類、りば核酸、絹糸分解蛋白、パンクレアチン、オリーブ油、乳油、卵油、ミンクワックス、精製ラノリン、アラントイン、オゾゲライト、酸性白土、ベントナイト、コラー粉、海藻エキス、桑白皮エキス、カミツレエキス、アロエエキス、牡蛎エキス、シイタケエキス、コンフリー葉末、紅茶きのこ、ヘチマ水、ローズ水、コメヌカ、カゼイン、

シラカバ樹液、木酢酸、黒砂糖、ハチミツ、プロポリス、クロレラ、鳥糞、マンゴー果肉、黒豆、あぶき澱粉、ヒアルロン酸、コウジ酸、キトチン酸、グルコン酸、タウリン、加水分解エラスチン、クロロフィル、アルカリイオン水、など。

【0027】[S] 紫外線遮蔽薬：チタン白、酸化ジルコニウム・酸化亜鉛・酸化ケイ素からなる顔料、オキシベンゾン、サルチル酸グリコール、アルキルケイ皮酸エステル、ジヒドロキシベンゾフェノン、パラアミノ安息香酸エステル、4- t -ブチル4'-メトキシベンゾイルメタン、安息香酸ショ糖エステル、シノキサート、など。

【0028】[T] 保湿薬：プロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、デキストラン、トサカ抽出液、プラセンタ抽出液、マルチトール、マンニト、ソルビタン、リノール酸、リノール酸グリセリル、ベタイン、デオキシリボ核酸、各種植物エキス、など。

【0029】[U] 収斂薬：明礬、塩化アルミニウム、没食子酸ブチル、レゾルシン、サルチル酸、フェノール、タンニン酸、ルチン、クエルセチン、フラバノール、ロジン、イクタモール、など。

【0030】[V] 抗炎症薬：アラントイン、ウンデシレン酸、リン酸アデノシン、塩酸グルコサミン、グアiazulen、ヒノキチオール、ピリドキシン、グリチルリチン酸K、パントテン酸カルシウム、スクワラン、など。

【0031】[W] 増量剤：全体を100%にするために加えられる薬剤で、例えば、水、アルコール、ケロシン、ワセリン、カカオ脂、パーム油、乳糖、タルク、クレイ粉、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル、イソペンタン、など。

【0032】[X] 造泡剤ならびに噴射剤：エアゾール製品にあっては、次記のような高圧ガス・液化ガスを充填するが、その量の加減によって泡となる製品も造ることもできる。液化石油ガス、イソペンタン、イソヘプタン（加温後発泡）、ジメチルエーテル、フロン135a、炭酸ガス、窒素ガス、圧縮空気、など。

【0033】[請求範囲設定の理由] 本発明は水酸化グアニジン配合してなる人体用組成物であって、これに関する従来の公知事項として、グアニジンが脂肪酸と結合しセッケンを形成することが認められるのみで、その詳細は未知の分野であった。前記のとおり、水酸化グアニジンは、高いアルカリ度を示すに拘わらず、毛髪や皮膚への吸着度合は低く、容易に洗い流すことが出来、残存性が低く、かつ温風乾燥すれば分解してアンモニアのように揮散してしまう。即ち、残留しないから、人体に対して悪影響…皮膚の場合は、かさつき・肌荒れ、頭髪の場合は赤毛・枝毛が多くなる…を及ぼさない。ただ、欠点とするところは、水溶液での濃度は30~31

%が限界で(4モル/1、これ以上は分解してしまう)あるため、他の成分を加えて組成物としたときに安定なる上限を求めると、25w%が限界であり、一方水酸化グアニジンとしての特性が現れるのは0.25w%であるを以て、この範囲を設定した理由である。

【0034】グアニジンは、これを配合したときに効果の一つに洗浄性の向上を上げることが出来る。しか

POE(10)セチルエーテル

2g/l.

POE(6)ソルビタンモノステアレート

5g/l.

POE(10)ノニルフェニルエーテル

8g/l.

乳酸(10%液) +

炭酸グアニジン(10%液)

水酸化グアニジン(10%液)

*

50g/l.

*印の3者の合計は同じとし、その内容の組合せ変化によりpHを変えた。結果は第1図の様であった。即ちpH7.0以下では洗浄力は劣るが、それ以上9.0付近と10.5付近に格段の向上点がある。グアニジンのアルカリは水溶性と油溶性の二面をもつために、洗浄性が高い理由であると思われる。

【第1図】

【0035】欠点として、水酸化グアニジンはアンモニア水の場合と同じく、濃度を上げることが出来ない。そのため、脂肪酸とのセッケンを作ったとき、固形とならずせいぜい軟泥程度であって商品とするには、難点がある。そこで、本発明者はこれを幾らかでも固くするための工夫をを行った結果、炭素数8~24の高級脂肪族ア

処方 ヤシ油脂肪酸

4w%

25%水酸化グアニジン液(90%エタノール)

20

ステアリルアルコール

QS

濃グリセリン

3

50%シリコーン乳化液

1

精製水

72

【表-2】

表-2

添加アルコール	添加量w%	泡粘度cp	破泡率(%)
添加なし	—	2,400	12.0
ブチルアルコール	0.2	1,600	15.0
ラウリルアルコール	0.2	4,500	7.2
セチルアルコール	0.2	12,500	0.7
ベヘニルアルコール	0.2	9,000	4.2
オレイルアルコール	0.2	5,000	5.0
セトステアリルアルコール	0.05	3,000	6.2
"	0.1	4,500	1.3
"	0.2	10,000	0.8
"	0.5	12,000	0.4
"	1.0	10,000	0.8
"	2.0	8,000	1.0
"	5.0	6,000	2.2

実験にはこの処方をベースにして、高級アルコールを添加したものを原液とする。原液90重量部をエアゾール

し、この効果はアルカリ性において顕著である。実験として、カーボンブラックで着色した人工垢を晒白した豚革に一定量擦り付け、これをつぎの処方によって作った各段階のpHの洗剤に一定時間浸して、洗剤に溶出したカーボンブラックの色度を測定することによって、人工垢の除去率を求めた。

ルコールを組成物中に0.05~5w%添加する処方を生みだした。その理論的説明は不祥であるが確かに硬さを上げることが出来る。アルコールのアルキル基は直鎖型の炭素数の16位が最も望ましいところであるが、それ以外でもよいし、組合わせてよい場合もある。

【0036】今、脂肪酸を水酸化グアニジンで中和した原液をもって、これに液化ガスを圧力充填した例について、実験値を報告する。このものは、噴出したとき泡状塊を作り、ムースと呼ばれるものである。なお、本例処方に微量のメントールならびアラントインなどを追加して、シェービングフォームなどに実用化できるものである。

用耐圧缶にとり、それに3kg/cm²の液化石油ガス10重量部を圧力充填して試料を作成した。泡の物性は

泡粘度 c_p と破泡率 10 分値 % を測定した。結果は表-2 に示す如く高級アルコールの 0.05 w % 以上の添加により、固くなり時間をおいても破壊しにくい泡になることが判る。しかし、量を過ぎると再び柔らかくなる方向へ進むので、上限を 5 w % とした。

【0037】水酸化グアニジンは、高いアルカリ値を持ち、従って毛髪を膨潤させる。しかし皮膚などへの残存は少なく無機アルカリに比べて影響は少ない。従ってチオグリコール酸と組合わせて、むた毛の脱毛に応用し得る。脱毛効果の点からいえば、チオグリセリン、チオグリコール、チオ蔗糖、硫化アルカリでも代用し得る。脱毛剤は、これら毛髪に対してその S-S 結合を切断する

表-3

チオグリコー酸	中和アルカリ	毛髪の膨潤度
5 %	水酸化ナトリウム	6.9
5 %	水酸化カルシウム	8.3
5 %	アンモニア水	7.9
5 %	エタノールアミン	9.2
5 %	水酸化グアニジン	11.4

この結果をみると、断然グアニジンが効果の高いことが伺える。pH を一定とした故に、グアニジン基そのものが、膨潤効果が高いといえる。

【0038】毛髪に対する膨潤効果の点から各種の頭髮用品に応用が示唆される。その一は、脱色剤である。最近、テレビタレントの影響か、日本人古来の黒髪をわざわざ色抜きするファッションが流行しており、脱色剤の売れ行きが急伸している。ところが、毒劇物取締法により過酸化水素水は濃度 6 % 以上を劇物と指定しているので、医薬部外品に該当する脱色剤・染毛剤ともにその第 2 剤の H_2O_2 濃度を 6 % 以下と定めている。ところが、これでは十分のブリーチが出来ないとして、プロの間では薬局販売のオキシドールを混合使用している現状

ことにより、組織的に弱くして擦り落とすものである。このとき毛髪は膨潤剤があった方が切断薬が浸透し易い。毛髪の膨潤には、アルカリ性の液とした方がよいが、一方薬剤の pH があまり高い塗布の際、肌に付着した薬剤が肌を侵すによって、チオグリコール酸 5 % とし、そのチオグリコール酸の中和に対する理論量の各種アルカリを加え、これを pH = 12.7 となるまで NaOH を追加する。この調整液について、毛髪の膨潤度を試験してみると、表-3 の結果が得られた。注 * < EC ディレクトでの基準は、チオグリコール酸 = 5 %、pH = 12.7 である。>

【表-3】

である。*：第一剤：第二剤の混合割合を 1：1 とすれば混合薬剤の H_2O_2 濃度は 3 % となる。ところが、この考え方は医薬部外品としての枠に限定しているのであり、医薬品としての販売も可能なわけであるから、頭皮に刺激を感じない上限値として 15 w % と設定した理由である。

【0039】本発明者は、次の処方によるクリームを人毛頭髮黒毛束に塗髪し、10 分措いた後の色変化を求めた結果は、表-4 の通りである。ここで、各クリーム A [水酸化グアニジン]、B [アンモニア]、C [水酸化 Na] とともに、100 g 中アルカリ剤は 0.1 モルとし、他は同一の配合である。

	《A》	《B》	《C》
ミリスチン酸	4 %	4 %	4 %
流動パラフィン	2	2	2
POE (10) セチルエーテル	2	2	2
グリセリルモノステアレート	1	1	1
水酸化グアニジン液 (25 %)	31	—	—
アンモニア水 (NH ₃ 28 %)	—	6	—
水酸化ナトリウム	—	—	4
過酸化水素水 (H_2O_2 3.0 %)	10	10	10
精製水	50	75	77

【表-4】

表-4

区別	L	a	b	ΔE	$\diamond E$
コントロール	21.5	3.2	3.8	78.6	—
《A》水酸化グアニジン	49.0	13.6	12.6	51.4	27.2
《B》アンモニア水	31.6	7.5	8.4	69.3	9.3
《C》水酸化ナトリウム	40.8	10.2	11.2	61.1	17.2

【0040】色差を求めるには、色差計を用いる。表示は C. I. E. - L*, a*, b*, 表色系色度図 (J

ISZ8729)を採用した。標準は蒸着マグネシア。この結果よりグアニジンアルカリの場合は格別に脱色効果のあることが判る。

【0041】毛髪の脱色でも、腕やスネに生えるの毛は頭髮よりも細いので脱色の条件は緩和でよい。また肌の美白を謳った化粧品にあっては、肌に塗布しこの様なくうぶ毛の脱色とともに、皮膚のメラニンを減少させることにあるから、過酸化水素濃度を薄くすべきであり、この趣旨によって、0.2~6w%とした。この濃度で、度々の使用をしても肌を痛めることない。なお、過酸化水素の代わりに、過硫酸カリ、過酸化酢酸、ブロム酸塩などの配合も考えられ、ヨードメトリーで同じく定量できる。

【0042】次は、染毛剤への応用であるが、周知の如く、染毛剤には【ア】塩基性酸化染料を主剤としたもの。【イ】ポリフェノールを主剤としたものがある。

【ア】塩基性酸化染料とは、例えばパラフェニレンジアミン・メタフェニレンジアミン・ニトロパラフェニレンジアミン・フェノールジアミンなどの染料であって、詳しくは「医薬部外品種別許可基準」に約90種収載されている。この染料は、往々にしてくかぶれの問題に遭遇するので、塗髪時間を可及的に短くて染色できることが望ましい。この配合物は塩基性酸化染料を含む第一剤と、それを縮合するためのH₂O₂などの酸化剤を含む

第2図に使用した組成品の配合。(w%)

第1剤	<A>	
パラミン	1.5	1.5
メタフェニレンジアミン	1.5	1.5
POEアルキルエーテル硫酸ナトリウム	4.0	4.0
28%アンモニア水	5.0	
炭酸グアニジン		7.8

精製水を加えて100とする。

第2剤

10%オキシドール	40.0	40.0
リン酸	0.5	0.5
フェナセチン	0.1	0.1

精製水を加えて100とする。

【第2図】

【0044】【イ】ポリフェノールとは、芳香族環に複数のOH基のある化合物で、本発明者の研究によると、2つのOHがオルトの位置にある化合物は、Fe, Co, 等の金属イオンをキレートし、着色反応をおこす。この化合物が毛髪組織に侵入また密着する場合に毛髪が染色されるのである。第一剤は具体的に、カテコール・ピロガロール・没食子酸・タンニン酸・ヘマティン・植物色素である。植物色素では、クマリン、シャルコン、フラバノン、アントクロル、フラバノール、アントシア

第1剤

	<A>	
カテコールタンニン	2.0	2.0
カミツレ色素	1.0	1.0

第二剤分包されており、使用時に第一剤と第二剤を混合して使用する。而して、第一剤はアンモニアアルカリ性(臭いを嫌う向きにはアルカノールアミン・アミノアルコール)でpH9, 5位であり、第二剤はH₂O₂の安定のためpH3.3位、両剤混合時pH9.0程度である。染料の頭髮への浸透を早くするにはもう少しpHを上げればよいのであるが前記のように適切なアルカリ剤がなかったのである。

【0043】今、アルカリ剤に、アンモニア水を用いたものと、炭酸グアニジンを用いたものの染毛効果の比較を行ってみた。つぎの処方の第一剤液に第二剤液を1:1で混ぜ加え、直ぐにヤギ毛束数本を浸漬し、時間ごとに取り出して水洗いをし、この色差を測定した。この結果を第2図に示す。浸漬時間が30分で色差は頂点に達するが炭酸グアニジンを加えたものの方が、早く頂点に達することが明瞭である。なお実際の処方では染料の量が多いので、処理時間は更に短くなる筈である。最近はいしらがを真っ黒に染めるのではなく、ファッション系にしたりするので、染料の品・量ともに範囲がひろくなった。この見地から塩基性酸化染料の範囲を粉剤形の組成物もあることから0.5~50w%としたのである。なお第二剤はH₂O₂の含有組成物を充当するので、他製品を使用してもよい。

ニジンの色素のなかに認められる。毛髪の染色をするときは、まず、ポリフェノールを含む第一剤で毛髪を処理した後、第二剤で発色させる。この染毛剤は、着色度が薄く数回の処理をしてはじめて染色し、また第二剤は必ずしも使用しないので、発明としては第一剤に限定し、染料は前者の半分、0.2~25w%とした。

【0045】このタイプの染毛剤についても、アルカリがアンモニアの場合と炭酸グアニジンの場合について、比較を行った。

	<A>	
	2.0	2.0
	1.0	1.0

POEセチルエーテル	2.0	2.0
キサンタンカム	0.5	0.5
28%アンモニア水	8.0	
炭酸グアニジン		12.8
第2剤		
硫酸第一鉄	0.5	0.5
両剤とも、精製水を加えて100とする。		
リン酸	0.2	0.2
ヒドロキノン	0.2	0.2

精製水を加えて100とする。

【第3図】

【0046】その次ぎは、パーマネントウェーブ用剤への応用についてであるが、この第一剤について本発明は適用される。グアニジンアルカリの作用効果は毛髪を膨潤させ、毛髪組織を柔軟にし、キューティクル表面からマトノックスへ薬剤の浸透を容易にする作用があるをもって、パーマ剤に応用も期待されるところである。即ち、処理時間の短縮、確実なウェーブのかかり、毛質を痛めない、悪臭がしない、などの利点を確認された。現在の医薬部外品では、チオグリコール酸とシステインのみが主剤として厚生省の認めるところであるが、これは人が取り決めたのって、さきに第二剤について改正のあった如く、長期的には変更も予想されることから、本発明では縮毛効果の認められるチオグリコール酸の他に、チオ酢酸・チオグリコール・チオグリセリン・チオコール・チオフェノール・チオ乳酸も成分範囲に含め、量範囲を分子量比を考慮して、2~10w%と設定した。パーマ剤の場合はアルカリの高さはそれ程必要でなく、pHは9程度でもよいので、この場合炭酸クアニジンをもって当用してよい。

【0047】さて、以上は本発明の応用される分野のものについて述べたところであるが、組成物の形は、液剤・乳液・県濁液・ゲル・クリーム・粉剤・練合剤・固形

- | | |
|------------------------------|--------|
| ①. ベントナイト | 2.5 w% |
| ②. フェノール | 0.5 |
| ③. 25%水酸化グアニジン液（溶媒は90%エタノール） | 3.0 |
| ④. ヒドロキシエタンジホスホン酸4Na | 0.5 |
| ⑤. 精製水をもって100w%とする。 | |

ベントナイトは予め水を加えて混和しゲルを作り、1週間熟成して使う。本品を発疹部に塗布し、数分後、水また湯で洗い流す。本品のpHは12.8であった。

- | | |
|-------------------------------|---------|
| ①. POE (3) ラウリル硫酸ナトリウム (29%液) | 32.0 w% |
| ②. カルボキシメチルセルロースNa | 1.0 |
| ③. 水酸化グアニジン液 (25%) | 12.0 |
| ④. 香料 | 0.1 |
| ⑤. パラベンミックス | 0.4 |
| ⑥. 精製水を加えて 100とする。 | |

本品のpHは9.8であった。

【0052】【実施例-3】【請求項2】

本例は、石鹼の例である。高級脂肪酸のアルカリ塩を一

剤など各種にわたり、格別に限定されるものでない。

【0048】ここで、エアゾール製品について追加説明すると、この製品は液化ガスまたは圧縮ガスを配合したものを総合して斯くいうのであって、噴出機構（バルブ）のついた耐圧容器に充填されている。充填する組成物を＜原液＞と通称し、ガスを噴射剤という。ボタンを押したとき充填された組成物は①単に押し出される ②泡状になる ③霧状になる の3タイプがある。これには原液：噴射剤の量比が重要で、エアゾール技術に負うところである。

【0049】本発明で定義する「組成物のpH」とは、特に記載のない限り、組成物を水で4倍量（重量）に希釈した液について、20°Cで測定した値をいう。

【0050】

【実施例】【実施例-1】【請求項1】

本例は、アクネ治療用ペーストである。“にきび”の成因については種々あるが、青春時代に至り代謝ホルモンの関係で顔面の皮膚組織が油質となり、汗腺に脂が詰まって、化膿したりして赤発疹をおこすのである。ときに“にきび虫”が原因とするものは感染にも注意が必要である。顔面を清潔にするため洗顔するに油脂の入ったクリームは、ますます脂質にするので、次の処方を推薦する。

【0051】【実施例-2】【請求項1】

本例は、ボディシャンプーの例である。

般に石鹼と称する。グアニジン石鹼は皮膚の弱い幼児に用いられるものであるが、ナトリウム石鹼の様な固さは得られずに従来品は糊状のものであった。本発明方法

は、高級脂肪酸を水酸化グアニジンアルコール液で中和し、その際高級アルコール成分を添加し、アルコール分

処方

- ①. ココナッツ油脂肪酸
- ②. セタノール
- ③. 25%水酸化グアニジン (90%エタノール溶媒)
- ④. ジエチレングリコール

配合量 (重量部)

45.0
1.2
53.2
0.6

合計 100.0

上記①②④量を反応釜に入れ、65°Cに加熱溶解し、③を加える。反応物を取り出し、冷却して室内に放置すると、アルコール分が揮発するから、微量の香料ならび着色料を加えて混練し、型にて成型し、再び室内に放置し、完全固化して製品とする。収量は上記100部に対し、61部であった。なお、製品の分析値は、脂肪酸7

原液の処方

- ①ラウリン酸
- ②セトステアシルアルコール
- ③チオグリコール酸 (90%)
- ④水酸化ナトリウム
- ⑤水酸化グアニジン液 (28%)
- ⑥アルギン酸ナトリウム
- ⑦グリチルリチン酸ジカリウム
- ⑧精製水

エアゾールの処方

原液100重量部に対し、液化石油ガス10重量部を配合する。AE120ブリキ製エアゾール用缶に、上記原液80ml、3.5kg圧LPG18.5mlを充填し、バルブをセットして、本発明になる除毛剤を製造し

処方

- ①セタノール
- ②白色ワセリン
- ③流動パラフィン
- ④ミツロウ
- ⑤ポリオキシエチレンセチルエーテル (20EO)
- ⑥ニッコールMGS-TG
- ⑦ラウリル硫酸ナトリウム
- ⑧25%水酸化グアニジン液 (90%エタノール)
- ⑨炭酸グアニジン
- ▲10▼無水亜硫酸ナトリウム
- ▲11▼フェナセチン
- ▲12▼リン酸一アンモニウム
- ▲13▼リン酸
- ▲14▼プロピレングリコール
- ▲15▼過酸化水素水 (30%)
- ▲16▼精製水

塗布後20分間置き、洗髪して、髪の毛の脱色を行った。グアニジンを配合してない処方に比較し、毛質を損傷は少なく、明らかに薄い色の髪となった。

【0055】 [実施例-6] [請求項5]

が蒸散したとき固形の型取りできる石鹸が得られるものである。

3.2%、セタノール 2.0%、 $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{N}$ H 16.7%であった。

【0053】 [実施例-4] [請求項3および9]
本例は、むだ毛の除毛剤の例である。エアゾール製品で噴出した泡は肌にくっつき、程よい堅さをもっている。

4.8w%
0.6
6.5
2.0
20.0
0.8
0.1

を加えて100w%とする。

た。

【0054】 [実施例-5] [請求項4]

本例は、頭髮の脱色剤に関する。第一剤、第二剤ともクリーム状でありチューブに充填されており、使用時に両剤等量を混ぜて頭髮に塗布する。

第一剤 第二剤

3.0w% 4.0w%
10.0 16.0
6.0 7.0
4.0 4.0
7.0 8.0
3.0 3.0
4.0 —
15.0 —
12.5 —
0.5 —
— 0.2
— 0.4
— 0.4
5.0 7.0
— 20.0
30.0 30.0

合計 100.0 100.0

本例は、肌の美白・保湿を保つための化粧水であって、第一剤、第二剤とも水性であり、スプレー容器に入れられており、使用に当たっては、両方を交互にスプレーする。

23

- ①エタノール
②グリセリン
③ローズ水
④炭酸ガアニジン
⑤フェナセチン
⑥過酸化水素水(30%)
⑦リン酸
⑧パラベン
⑨精製水
▲10▼着色料

合計

【0056】「実施例-7」「請求項6」

本例は、頭髮の染毛剤で、粉末タイプである。使用時には本品10gに水を40gを加え糊状としたものに、更

第一剤の処方

- ①パラフェニレンジアミン
②パラアミノフェノール
③オルトアミノフェノール
④2アミノ5ニトロフェノール
⑤ラウリル硫酸ナトリウム
⑥ラメボンLPO(ヘンケル白水)
⑦炭酸ガアニジン
⑧亜硫酸ナトリウム

なお、第二剤粉末剤を当てようとすると、過流酸アンモニウム10gを別包とする。

【0057】「実施例-8」「請求項7」

本例は、ポリフェノール系染毛剤の例で、第一剤を塗布

- ①ヘマティン
②カテコール
③ヘンナ葉エキス(固形分12%)
④パラミン
⑤ハイドロキノン
⑥炭酸ガアニジン
⑦プロピレングリコール
⑧水
⑨硫酸第一鉄(7H₂O)
▲10▼リン酸

【0058】「実施例-9」「請求項8」

本例は、パーマ用剤の例である。パーマ用剤は、チオ化合物を含み毛髪のシスチン結合を開裂させる第一剤と、

処方

- ①チオグリコール酸(92%)
②水酸化ガアニジン液(28%)
③炭酸ガアニジン
④香料
⑤精製水を加えて

24

第一剤	第二剤
5.0w%	5.0w%
4.0	4.0
10.0	—
1.2	—
—	0.2
—	3.3
—	0.2
0.3	0.2
78.5	81.9
微量	微量

合計 100.0 100.0

に第2剤をH₂O₂として1.5gを加え、頭髮に塗布し、約20分後よく洗髪して、染色する。

24.0w%
6.0
6.0
6.0
25.0
25.0
12.0
2.0

合計 100.0

し、蒸しタオルをあて十数分おき、軽く洗ってから第二剤を振りかけコームスルーする。本染毛剤は数回の処理で漸く着色するのであり、往々にして第一剤のみの処理で済ませる場合もあるので、請求範囲は第一剤である。

第一剤	第二剤
0.5w%	— w%
2.0	—
5.0	—
2.0	—
1.5	0.5
5.0	—
50.0	—
34.0	94.0
—	5.0
—	0.5

合計 100.0 100.0

それを再び結合還元するための酸化剤、過酸化水素・プロム酸カリを含む第二剤との、組み合わせとなっているが、本発明でいうのはその第一剤である。

6.30w%
29.00
6.00
0.05
100.00とする。

従来品の、アンモニアアルカリ性は臭いが強い、TEAアルカリ性はぬるぬるしてカーリングの作業性が悪い、MAPアルカリ性は毛髪にアルカリが残存する、の問題があったが、本品は然様な欠点が除かれて居る。

【0059】【実施例-10】【請求項10】

原液の組成

- ①エチレングリコール
- ②カチナールHC200（東邦化学）
- ③炭酸グアニジン
- ④シリコンNUC FZ-4153（日本ユニカ）
- ⑤香料
- ⑥精製水を加えて

2.0w%

1.0

1.0

0.5

0.2

100.00とする。

滴注150mlのA1製エアゾール用耐圧缶に、原液75mlを充填し、バルブを付したマウンテンキャップをかきめ付け、窒素を5気圧まで充填し、本発明品を製造した。

【0060】

【発明の効果】これまで、人体用品にグアニジン化合物の応用はあまり実施されていなかった。しかし、故事を紐どいてみると、グアニジンに関しては、洋上の諸島に飛翔してくる無数の鳥類の糞が堆積して発酵したものをグアノと称し、一部肥料に利用されるが、このなかのアルカリ物質を振って名付けられたとの事である。＜ウグイスの糞＞という商品名の化粧品があるが、これは別にウグイスの糞を原料にしているわけでないと思うが、古来我が国では鳥類の糞で洗顔すると美麗になるとの民間の話がある。外国でも天を仰いだ神父の目に鳥の糞が入り、強度の刺激の後失明したとの伝説がある。この様に考えると成分的にグアニジンは何らかの格別な作用があるものと思われ。本発明では、アルカリ性のグアニ

本例は、頭髮の寝ぐせ直しの例である。朝起きたとき、枕の位置が悪くて頭髮が乱れていることはよく経験することがあるが、左様なとき、本品をスプレーして櫛を当てれば、直ちに問題解決といった商品である。

ジンとして捉え、それが人体の皮膚ならびに毛髪に作用し、膨潤効果・浸透効果・洗浄効果を高め、而して人体への残存は極めて少ないという事実を効果として確認した。また、水酸化グアニジンは高いアルカリ度を示し、組成品に配合するとキメの細かいソフトな感触が得られることを見いだした。以上をもって皮膚・毛髪に塗用する各種医薬品・部外品・化粧品に応用し、新しい発明が成されたのである。

【図面の簡単な説明】

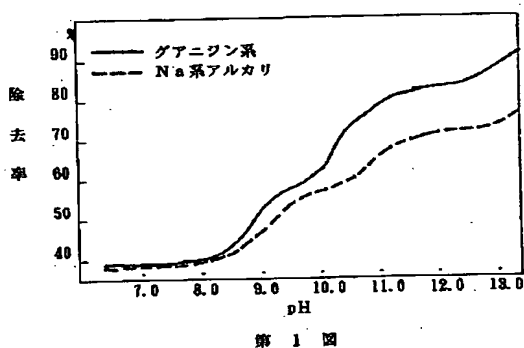
図面は本発明の作用・効果を説明するためのものである。

【第1図】：洗浄力について、グアニジンの有無とpHの関係について実験した結果を示す。

【第2図】：毛髪への染毛について、グアニジンアルカリの添加の効果を説明するための図面（グラフ）である。

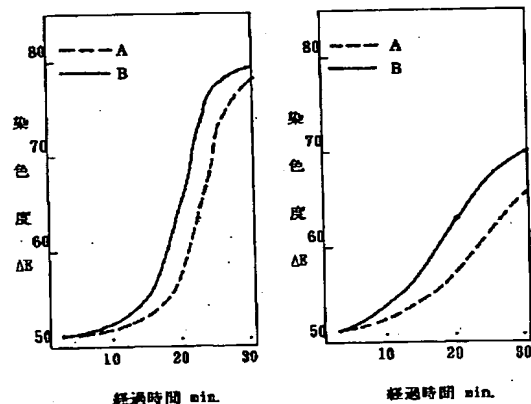
【第3図】：第1図とおなじ。

【第1図】



【第2図】

【第2図】および
【第3図】



第2図

第3図

【手続補正書】

【提出日】平成12年11月20日(2000. 11. 20)

【手続補正2】

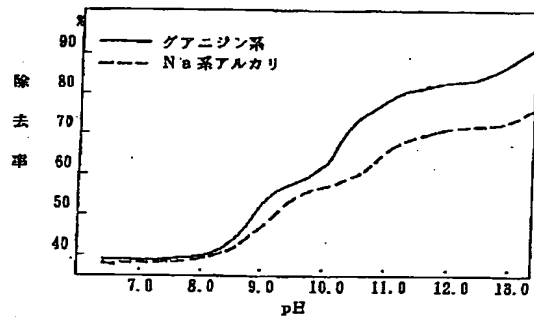
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

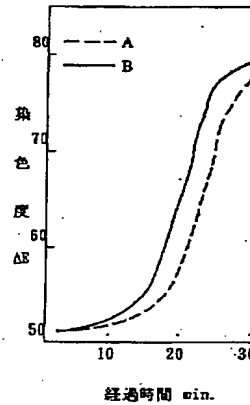
【補正方法】変更

【補正内容】

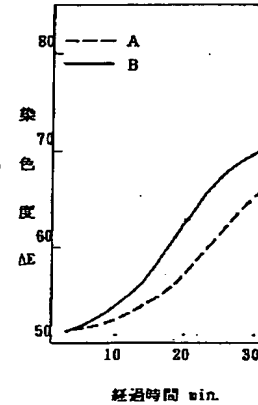
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

A 6 1 K 7/00
7/06
7/09
7/13
7/135
7/48
A 6 1 P 17/00

F I

A 6 1 K 7/00
7/06
7/09
7/13
7/135
7/48
A 6 1 P 17/00

テマコード (参考)

N

Fターム(参考) 4C083 AA082 AA112 AB032 AB082
AB282 AB352 AB412 AB442
AC012 AC022 AC072 AC112
AC122 AC182 AC242 AC302
AC422 AC442 AC472 AC482
AC492 AC552 AC642 AC741
AC742 AC772 AC782 AC892
AD042 AD152 AD272 AD302
AD352 AD532 CC34 CC35
CC36 DD08 EE16
4C206 AA01 AA02 HA31 MA01 MA04
MA05 MA33 MA83 NA14 ZA89
ZA92

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.